Fluoreszenzanalytische Untersuchungen an einigen chemischen KAMPFSTOFFEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Cuno Marbot

aus Rohrbach, Bern

Buchdruckerei G. Krebs A. G., Basel, 1942

Fluoreszenzanalytische Untersuchungen an einigen chemischen KAMPFSTOFFEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Cuno Marbot

aus Rohrbach, Bern

Buchdruckerei G. Krebs A.G., Basel, 1942

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren K. Leupin und T. Reichstein.

Basel, den 9. Juni 1942.

Prof. A. Portmann,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	5
II. Theoretischer Teil	10
III. Experimenteller Teil:	
Allgemeine Reagenzien	19—20
Spezielle Reagenzien	21
Diphenylaminarsinchlorid	22—24
— Nachweis	24
— Fluoreszenz von Lösungen	22
Brombenzylcyanid	25—27
— Nachweis	27
— Fluoreszenz von Lösungen	25
Benzylbromid	27—29
— Nachweis	28
Diphenylarsinchlorid	29—31
— Nachweis	32
Diphenylarsincyanid	31—33
— Nachweis	32
Dichlordiäthylsulfid	33—36
— Nachweis	34
— Nachweis mit Reagenzspray	35
Trichlortriäthylamin	36—38
— Nachweis	37
Chlorvinylarsindichlorid	38—40
— Nachweis	42
Äthylarsindichlorid	40—42
— Nachweis	42
Chloracetophenon	42—45
— Nachweis	44
Chlorpikrin	45—47
— Nachweis	46
Chlorameisensäuretrichlormethylester	47—48
— Nachweis	48
VI. Literaturverzeichnis	49—51
V. Tabelle	53

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0039

I.

Einleitung.

Das Auftreten chemischer Kampfstoffe im ersten Weltkrieg brachte in allen kriegführenden Ländern eine allgemeine Mobilisierung der chemischen Industrie zur Unterstützung des chemischen Krieges. Die Führung des chemischen Krieges bestand aber nicht nur in der Vorbereitung von Gasangriffen, sondern in erster Linie auch in der Organisation einer wirksamen Gasabwehr. Und wollte man der Gasgefahr mit Erfolg begegnen, so war es unumgänglich notwendig, sich über die Natur der chemischen Kampfmittel des Feindes Gewissheit zu verschaffen. So entstand auf breiter Basis der chemische Dienst, dessen Aufgabe u. a. in rascher Erkennung und sicherem Nachweis feindlicher Gaskampfstoffe bestand und heute noch besteht. Zu diesem Zweck nahm man schon im ersten Weltkrieg die Ausbildung von Leuten an die Hand, welche nach bestimmten Gesichtspunkten ausgewählt wurden. Ausschlaggebend waren besonders scharf entwickelte Geruchsnerven und gutes Geruchserinnerungsvermögen. In der französischen Armee besass jede Einheit mehrere als Gasspürer ausgebildete Soldaten oder untere Chargen (Eclaireurs Z). Ausser der Prüfung durch die Sinnesorgane bedienten sich diese Gasspürer verschiedener Hilfsmittel, zu denen spezielle Indikatorpapiere und Spürgeräte zählten. Besondere Aufmerksamkeit widmete man daneben der Schulung der Truppe, denn das Wahrnehmen gewisser Symptome für geplante feindliche Gasangriffe war von grosser Wichtigkeit. In der französischen und russischen Armee existierten zwei Reglemente, nach welchen die Anzeichen für eine bevorstehende Gasaktion des Feindes folgende waren[1]):

1. Anfahren von Metall nach demselben Teil derselben Linie in aufeinanderfolgenden Nächten.
2. Stärkerer Verkehr in den Verbindungsgräben, namentlich langer Trägerkolonnen.
3. Metallisches Klirren.
4. Schwacher Gasgeruch.
5. Häufiges Aufleuchten von Taschenlampen in den vordersten Gräben.

6. Veränderungen der feindlichen Brustwehr durch Erdaufwurf und Sandsackbauten, auffallend schnelle Vermehrung der Schiesscharten.
7. Meteorologische Messungen mit Fähnchen oder kleinen Gasballonen.
8. Zischen und schliesslich Wolke.

Daneben kam dem Feldwetterdienst erhebliche Bedeutung zu, sowohl für die Gasabwehr als auch für eigene Gasangriffe. Allein das Abhören des gegnerischen Frontwetterberichtes gab unter Umständen Aufschluss über mögliche Gasunternehmungen des Feindes.

Was nun den Nachweis chemischer Kampfstoffe anbelangt, so lässt sich sagen, dass in der vor dem ersten Weltkrieg erschienenen Literatur nur vereinzelte und unvollständige Angaben über deren biologische, chemische und physikalische Eigenschaften verzeichnet sind. Erst im Weltkrieg und in der Nachkriegszeit erfolgte die genaue Erforschung dieser Körper. Das Werk des italienischen Chemikers Mario Sartori gibt einen Begriff über den Umfang dieses Spezialgebietes[2]).

Nach und nach entwickelte sich aus den unzähligen, z. T. behelfsmässigen Geräten und Methoden eine eigentliche Analyse für Gaskampfstoffe. Alle Methoden beruhen entweder auf biologischer, chemischer, physikalischer oder physikalisch-chemischer Grundlage.

Die ersten chemischen Reaktionen, welche man bei Blasangriffen anstellte, waren sehr einfach und erinnern an Schulversuche. So wurde die Anwesenheit kleinster Chlormengen durch Nebelbildung mit Amoniak oder Grünfärbung einer Flamme am Kupfernetz festgestellt, wobei besondere Alarmgeräte konstruiert worden waren. Einen Fortschritt in dieser Richtung bildeten sog. Detektorapparate, welche etwa 50 m vor der Front Aufstellung fanden. Von da führten zwei Leitungsdrähte in den ersten Schützengraben, wo eine Glühbirne oder ein Läutwerk eingeschaltet war. Das herannahende Chlor ionisierte die Luft und entpolarisierte dadurch eine elektrisch geladene Nadel; der Stromkreis schloss sich und setzte das Gerät in Funktion. Diese Detektoren waren sehr empfindlich und erfassten schon die Gasschlieren, welche der Chlorwolke voran eilten[3]).

Sowohl die Allierten als auch die Zentralmächte hielten eine erste Untersuchung der Gasart schon an der Front für

zweckmässig. Ausserdem öffnete man auf deutscher Seite in der gashaltigen Luft kleine, zugeschmolzene und luftleere Gasballone und leitete sie nach Verschliessung rasch an die chemischen Untersuchungsstellen weiter. Auch die Russen gingen so vor, doch benützten sie lediglich mit Kork verschlossene Flaschen. Die Franzosen verwendeten in den Bataillonssicherungsposten sowie in den Brigade- und Divisionsstäben Apparate mit Glaszylindern, in denen sich verschiedene Reagenzien befanden. Durch diese wurde die kampfstoffhaltige Luft hindurchgeblasen. Für den Nachweis des Chlors diente beispielsweise Baumwolle mit Jodkalilösung, für Phosgen Anilinwasser, für Arsenverbindungen Silbernitratlösung usw.[4]).

Auf diese Weise kamen Spürgeräte der verschiedensten Art zur Anwendung und auch in der Nachkriegszeit hat man immer wieder neue derartige Geräte erdacht; aus der Fülle des Materials lässt sich deshalb nur schwerlich eine Übersicht geben. Es sei jedoch hier auf das Prinzip einiger dieser Apparate eingegangen.

Physikalische Methoden: Die Gasart kann beispielsweise ermittelt werden durch Bestimmung des Refraktionswertes[5]), oder durch Messung der Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases im Vergleich zu der eines bekannten Gases (Luft). Ein rein physikalischer Nachweis ist ferner die Rotfärbung des Yperits mit Sudanrot. Diese Farbreaktion beruht auf der Öllöslichkeit des Farbstoffs und tritt auch mit andern ölartigen Stoffen ein. Im Weltkrieg streuten die Deutschen im Gelände zwei gelbe Farben aus. Beim Kontakt mit Yperit färbte sich die eine schwarz, die andere rot. Die Amerikaner besassen eine Lackfarbe aus Chromgelb und organischen Farbstoffen in einer Lösung von Nitrocellulose in Amylacetat, welche ebenfalls nicht spezifisch auf Yperit reagierte, sondern auch auf Arsine[6]). Physikalische Untersuchungen neueren Datums liegen vor in den spektralanalytischen Arbeiten von Mohler[7]).

Physikalisch-chemische Methoden: Beim Verbrennen organischer Kampfstoffe mit Luft entsteht Wärme. Diese Wärme bewirkt für jedes Gas eine empirisch feststellbare Ausdehnung, welche mit Hilfe eines Manometers gemessen wird. Andere Apparate erfassen chlorhaltige Kampfstoffe, die destilliertes Wasser ionisieren und leitfähig machen; durch Einschaltung einer elektrischen Klingel kann man sie akustisch wahrnehmen[8]). Auch die Einwirkung der vom Radium ausgesandten Strahlen macht Gase zu elektrischen Leitern[9]).

Chemische Methoden: Chlorhaltige Kampfstoffe wie Phosgen und Yperit spalten durch Hydrolyse Chlorwasserstoff ab, der sich mit Indikatoren nachweisen lässt[10]). Durch Pyrolyse bei Anwesenheit von Luftsauerstoff bilden Kampfstoffe Mineralsäuren, die ebenfalls mittels eines Indikators erkennbar sind[11]). Das Dräger-Schröter (D. S.)-Gerät dient zum Nachweis von Kampfstoffen durch chemische Reaktionen[12]). Es besteht aus einer Pumpe, in deren oberes Ende ein Prüfröhrchen mit Silicagel eingesetzt wird. Man saugt eine gewisse Menge kampfstoffhaltiger Luft hindurch, wobei der Kampfstoff auf dem Kieselsäuregel zurückbleibt. Der Nachweis so angereicherten Yperits erfolgt durch Kaliumpermanganat- oder Goldchloridlösung. Von vergifteter Erde, Blättern, Ziegeln und sonstigem Material aufsteigende Dämpfe lassen sich durch Aufsetzen eines Papptrichters ebenfalls abfangen. Mit diesem Gerät kann jedoch nur eine beschränkte Zahl von Kampfstoffen nachgewiesen werden.

Kampfstoffe können ausserdem beim Durchsaugen oder Durchpressen durch Reagenzflüssigkeiten an deren Farbänderungen oder Ausfällungen erkannt werden. Hierher gehört auch eine grosse Anzahl verschiedener Indikatorpapiere, welche in Berührung mit Kampfstoffen ihre Farbe ändern.

In letzter Zeit sind biologische Versuche bekannt geworden, denen zufolge die Empfindlichkeit der weissen Ratte für Yperit besonders gross ist. Eine Dosis von 0,0009 ccm Yperit per kg soll bei subkutaner Injektion die Versuchstiere mit Sicherheit töten[13]).

Wie erwähnt, legte man im Weltkrieg besonderen Wert auf die Wahrnehmung durch die menschlichen Sinnesorgane. Das Vorhandensein von Yperit im Gelände wurde vor allen Dingen am schwachen Senfgeruch erkannt. Die Gasspürer bildeten sozusagen das Bindeglied zwischen den vielen Reagenzpapieren und Apparaten. Ihre Bewährung im letzten Krieg hat ihnen auch in den Armeen der Gegenwart eine bedeutende Aufgabe übertragen. Die Ausbildung im Erkennungs- und Entgiftungsdienst wird immer mehr vervollständigt. Durch Schnüffeln (Riechen), Sehen, Hören, sollen die Spürer zunächst versuchen, die Art des Gases festzustellen. Die meisten chemischen Kampfstoffe lassen sich an ihrem spezifischen Geruch erkennen. Phosgen und Diphosgen kann man ausserdem durch den faden Geschmack beim Tabakrauchen wahrnehmen[14]). Auch Zerstörungen der Vegetation geben einen wichtigen Anhaltspunkt:

Pflanzen und Nadelhölzer welken und verfärben sich unter der Einwirkung von Yperitspritzern- und Dämpfen, Chlorgas etc. Niederschläge von Kampfstoffen bilden oft an feuchten Tagen am Boden sichtbare Nebelwolken oder hängen als Geländekampfstoffe in zahlreichen Tröpfchen wie Tau an Gras, Blättern und Nadeln. Ausserdem hinterlassen sesshafte Kampfstoffe am Boden oft dunkle Flecken. Das Krepieren von Geschossen lässt bisweilen die Gasmunition an der geringen Brisanzladung oder an kleinen Trichtern erkennen. Alle diese Beobachtungen sowie die Resultate der Spürgeräte und benützten Indikatorpapiere werden zusammen mit Erdproben, Blättern, Ziegeln, Brettern, Sprengstücken von Gasgeschossen, Blindgängern und sonstigem wichtigem Material den mobilen oder ortsfesten Laboratorien zugestellt. Über die Arbeitsweise im Bereitschaftslaboratorium berichten mehrere Veröffentlichungen von J. Studinger[15]). In den ortsfesten Laboratorien werden ausserdem alle weiteren chemischen Fragen abgeklärt.

Man trachtet heute danach, die Identität chemischer Kampfstoffe anhand möglichst vieler bekannter Eigenschaften zu ermitteln, was nur erreicht werden kann durch das Zusammenarbeiten chemischer, physikalischer und biologischer Methoden. Wir haben es unternommen, auch die fluoreszenzanalytischen Eigenschaften solcher Stoffe festzustellen, und zwar der chemischen Kampfstoffe an und für sich und in Verbindung mit Reagenzien. Wir hegten dabei die Hoffnung, Fluoreszenzen und Fluoreszenzreaktionen zu finden, die mithelfen sollten, den immer noch nicht voll genügenden Nachweis der Kampfstoffe hauptsächlich in den festen Laboratorien zu erleichtern.

II.

Theoretischer Teil.

Das Prinzip der Fluoreszenzanalyse besteht darin, ein an ultravioletten Strahlen reiches Licht zu filtrieren, um in der reinen Ultraviolettstrahlung ein beliebiges Objekt entweder allein oder in Verbindung mit Reagenzien zu beobachten. Ein solches Licht kann z. B. erzeugt werden durch eine Quecksilberdampflampe (Modell Hanau), wie sie auch von uns verwendet wurde.

Aus dieser Methode entwickelte sich eine Lumineszenzanalyse, der man einige hervorragende Lumineszenzreaktionen verdankt. Es sei hier an den Aluminiumnachweis mit Morin erinnert (Goppelsröder). Oft lassen sich diese Reaktionen leicht im Reagenzglas durchführen. Dagegen bietet die Untersuchung von Drogenauszügen grössere Schwierigkeiten. Man verwendet zu diesem Zweck die sog. Kapillarbilder. Ein Filtrierpapierstreifen wird in den betreffenden Drogenauszug getaucht, die Flüssigkeit steigt an und bildet verschiedene Zonen, welche im Ultraviolett oft typisch fluoreszieren. Auf Zusatz von Reagenzien können zum Teil auffallende Fluoreszenz-Farbveränderungen eintreten.

Steinbicker macht in seiner Dissertation[16]) „Beiträge zur pharmazeutischen Analyse. Erkennung und Nachweis der gegen Erkrankung des Magens und Darms verwendeten Arzneimittel" den Vorschlag, an Stelle der umständlich herstellbaren Kapillarstreifen Tropfenkapillarbilder zu verwenden, wobei die entstehenden Zonen sich konzentrisch anordnen.

Eines ähnlichen Verfahrens bedient sich Grosbüsch[17]) zur Erkennung von Roggen- und Weizenmehl im ultravioletten Licht. $^1/_2$ ccm des alkoholischen Auszuges dieser Mehle wird auf Filtrierpapier ausgegossen und nach Verflüchtigung des Alkohols tropfenweise mit Fehling'scher Lösung versetzt. Der entstandene Tüpfel weist mehrere verschieden fluoreszierende Zonen auf und ermöglicht eine leichte Unterscheidung der beiden Mehle.

Diese Luminiszenz-Tüpfelreaktionen wurden von Danckwortt und Pfau[18]) an einer ganzen Reihe von Drogen systematisch angewendet. Sie liessen aber nur einen Tropfen des alkoholischen

Drogenauszuges auf Filtrierpapier fallen, weil nach ihrer Feststellung auf dem Papier selbst eine Art Kapillaranalyse stattfindet. Es können wichtige Stoffe an den Rand kapillarisieren. Bei Verwendung mehrerer Tropfen entsteht ein „Fleck", der nun mit dem aufgetropften Reagens am Rand und in der Mitte verschieden fluoresziert. Diese Tüpfelreaktionen scheinen sich in der Luminiszenzanalyse ebenso einzubürgern wie die seinerzeit von F. Feigl[19]) in die Chemie eingeführten qualitativen Tageslicht-Tüpfelreaktionen. Vorversuche von Leupin haben ergeben, dass sich auch chemische Kampfstoffe nach dieser Methode im ultravioletten Licht untersuchen lassen.

Unsere Untersuchungen bestehen in Folgendem:

Von den 12 chemischen Kampfstoffen

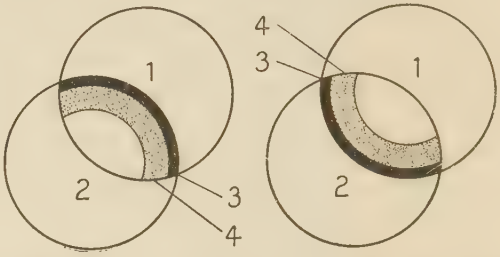
Äthylarsindichlorid
Benzylbromid
Brombenzylcyanid
Chloracetophenon
Chlorameisensäuretrichlormethylester
Chlorpikrin
Chlorvinylarsindichlorid
Dichlordiäthylsulfid
Diphenylaminarsinchlorid
Diphenylarsinchlorid
Diphenylarsincyanid
Trichlortriäthylamin

wurden, wo nichts anderes vermerkt ist, 1%-ige benzolische Lösungen hergestellt. Benzol erwies sich als gutes Lösungsmittel, fluoresziert praktisch nicht und ist nicht allzu flüchtig. Einzig Diphenylaminarsinchlorid löst sich nicht vollständig auf, dafür wird die 1%-ige Aufschwemmung verwendet. Zu erwähnen ist, dass Benzol allein auf Filtrierpapier nach Verdunstung einen hellen Ring hinterlässt. Nach Danckwortt entsteht dieser Ring aber auch mit reinem Wasser und soll auf den Eisen- oder Kohlehydratgehalt des Filtrierpapiers zurückzuführen sein[20]). Irgendwelche Bedeutung kommt ihm hier nicht zu.

Ein Tropfen einer solchen Lösung wird mittels Pipette auf Filtrierpapier getropft und nach Verflüchtigung des Benzols mit geeigneten Reagenzien versetzt. Hierbei lässt man den Reagenztropfen vom Rand der kreisrunden Fläche nach deren Mitte zu fliessen. Diese Tüpfel werden in frischem und trockenem

Zustand sowie auch während des Eintrocknens betrachtet. Tritt eine Veränderung ein, so wird zur Sicherheit mit reinem Benzol ein Kontrollversuch vorgenommen. Bei näherer Betrachtung des Tüpfels lassen sich zwei interessante Möglichkeiten feststellen, welche nachstehend im Bilde schematisch erklärt werden. Nicht nur der Kampfstoff, sondern auch das aufgetropfte Reagens kann fluoreszierende Ränder und Zonen aufweisen. Diese Ränder und Zonen sind aber nicht immer überall deutlich ausgebildet:

1 Reagens
2 Kampfstoff
3 fluoreszierender Rand
4 fluoreszierende Zone



Die Art des Filtrierpapiers ist weniger von Bedeutung, was übrigens auch Grosbüsch feststellt, falls sie nicht durch Eigenfluoreszenz stört. Danckwortt und Pfau benützten das für Tüpfelreaktionen besonders geeignete Filtrierpapier No. 598 g der Firma Schleicher und Schüll, Grösse 4×10 cm.

In dieser Arbeit werden häufig Angaben gemacht über das Fluoreszieren der Kampfstofflösungen; sie beziehen sich auf Beobachtungen in Reagenzgläsern aus Fiolaxglas (Firma Schott und Genossen, Grösse 160 mm×16 mm). Andere Glasarten sind weniger geeignet, u. a. ist Pyrexglas infolge seiner gelben Fluoreszenz nicht verwendbar[21]).

Für die anfänglichen Versuche wurden Reagenzien hergestellt aus organischen und anorganischen Substanzen: Aus starken und schwachen Säuren und Basen, Oxydations- und Reduktionsmitteln sowie aus den verschiedensten Lösungsmitteln und Verbindungen, darunter einer Anzahl fluoreszierender. Auch fluoreszenzverstärkende und löschende Radikale wurden berücksichtigt. Diese Wahl der Reagenzien führte jedoch nicht zum Ziele. Um mit einiger Wahrscheinlichkeit eine charakteristische, möglichst spezifische Fluoreszenzreaktion aufzufinden, müssen auch andere Gesichtspunkte der Luminiszenz in Betracht gezogen und eventuell Neues hinzugefügt werden. Demnach wurden die hier angegebenen Reaktionen nach folgendem Schema systematisch durchgeführt:

1. Der Kampfstoff kann selbst fluoreszieren.
2. Fluoresziert der Kampfstoff, so versucht man, die Fluoreszenzfarbe durch Zusetzen von Reagenzien und Variation des Lösungsmittels zu verändern.
3. Durch verschiedene Wasserstoffionenkonzentration der Kampfstoffe kann die Farbe eines fluoreszierenden Indikators umschlagen.
4. Fluoreszenz-Anregung und Löschung durch Zusatz von Reagenzien und Lösungsmitteln.
5. Bei bekannten chemischen Reaktionen der Kampfstoffe kann eine fluoreszierende Verbindung entstehen oder eine Fluoreszenz während der Reaktion auftreten.

Unter den untersuchten 12 Kampfstoffen finden sich zwei Vertreter, welche im gefilterten ultravioletten Licht an und für sich schon charakteristisch und äusserst intensiv fluoreszieren: Diphenylaminarsinchlorid und Brombenzylcyanid.

Kauffmann und Beisswenger haben festgestellt, dass organische Amine die Eigenschaft besitzen, je nach der Natur des *Lösungsmittels* die Farbe der Fluoreszenz zu wechseln[22]). Dabei sind es vorzugsweise die assozierenden Lösungsmittel, welche die zum Teil sehr gewaltigen Verschiebungen im Spektrum bedingen.

Dementsprechend zeigt das Diphenylaminarsinchlorid in einigen organischen Lösungsmitteln stark differierende Fluoreszenzfarben und verrät allein schon dadurch seine Anwesenheit: Die Lösung in Aceton fluoresziert gelborange, in Äthylalkohol hellblau, in Eisessig orangerosa.

Aber auch beim Brombenzylcyanid lässt sich in organischen Lösungsmitteln eine variierende Fluoreszenz wahrnehmen, obwohl der Wechsel der Fluoreszenzfarben weniger auffallend ist. In Äthylalkohol gelöst erscheint es hellgelb, in Aceton gelbgrün, in Äther hell blaugrün. Kauffmann weist darauf hin, dass dem Cyanradikal gegenüber andern Säureresten in der Begünstigung der Fluoreszenz eine bevorzugte Stellung zukommt. An komplizierteren Verbindungen ist der günstige Einfluss des Cyans leichter zu erkennen. Fluoreszenzbegünstigend wirkt das Cyan besonders in manchen Nitroverbindungen[23]).

Nach dem gleichen Autor tritt aber der fördernde Einfluss nur im festen Zustand zutage, im gelösten hat die cyanfreie

Substanz grössere Neigung zur Fluoreszenz. Brombenzylcyanid gibt auf Filtrierpapier mit konzentrierter Salpetersäure eine intensiv heilblaue Fluoreszenz. Auch im Reagenzglas erscheint mit konzentrierter Salpetersäure nach kurzer Belichtung eine immer intensiver werdende hellblaue Fluoreszenz. Nach Entfernung aus dem Ultraviolett wird sie allmählich schwächer und verschwindet fast vollständig. Wiederholt man die Belichtung, so wird die hellblaue Fluoreszenz regeneriert.

Es ist bekannt, dass allgemein die Gegenwart der NO_2-Gruppe dem Molekül eine absorbierende oder auslöschende Wirkung verleiht, dass dies aber für die $O\text{-}NO_2$-Gruppe nicht der Fall zu sein scheint[24]).

Wenn nun die zwei erwähnten Kampfstoffe mit Reagenzien geprüft werden, so muss stets in Betracht gezogen werden, dass das Lösungsmittel allein schon eine Veränderung hervorrufen kann. Diphenylaminarsinchlorid zeigt auf Filtrierpapier dunkel braunviolette Fluoreszenz, welche mit Eisessig in orangerosa übergeht, mit Chlorkalk in hellblau, mit Benzaldehyd in orange. Brombenzylcyanid fluoresziert in essigsaurer Lösung gelblich, während auf Filtrierpapier mit Eisessig eine intensiv blauviolette und mit konzentrierter Natronlauge eine intensiv weissblaue Fluoreszenz auftritt.

Als geeignete Fluoreszenz*indikatoren* haben sich während der Untersuchungen besonders Kombinationen von Aminoverbindungen mit Aldehyden erwiesen.

So zum Beispiel:

Benzidin-Vanillin
Benzidin-Benzaldehyd
Anilin-Vanillin
Piperin erwies sich ebenfalls als guter Indikator.

Zunächst fiel die eine gelbgrüne Fluoreszenz erzeugende Reaktion von Chlorvinylarsindichlorid und Äthylarsindichlorid mit Benzidin-Vanillin auf. Aber auch Salzsäure und andere Säuren zeigen diese Fluoreszenz.

Zur Abklärung dieser Reaktion wurde zuerst mit Tageslichtindikatoren das pH der untersuchten Kampfstoffe festgestellt. Die anschliessende Prüfung mit den Fluoreszenzindikatoren zeigte folgendes Bild:

		Benzidin-Vanillin	Benzidin-Benzaldehyd	Piperin
Benzylbromid				
Chloracetophenon				
Chlorpikrin				
Dichlordiäthylsulfid				
Diphenylarsincyanid				
Brombenzylcyanid	pH 5-6			
Trichlortriäthylamin	pH 3-4			
Diphenylaminarsinchlorid	pH 2-3	gelbgrün		
Diphenylarsincyanid	pH 2-3	gelbgrün		
Chlorameisensäure-trichlormethylester	pH 2-3	gelbgrün	orange	
Äthylarsindichlorid	pH 1-2	gelbgrün	orange	gelb
Chlorvinylarsindichlorid	pH 1-2	gelbgrün	orange	gelb

Die fünf letzten hier angeführten Kampfstoffe bewirken einen Umschlag des Indikators Benzidin-Vanillin in gelbgrün. Ausserdem rufen Chlorameisensäuretrichlormethylester, Chlorvinylarsindichlorid und Äthylarsindichlorid beim Auftropfen auf eine trockene Fläche von Benzidin-Benzaldehyd eine orange Fluoreszenz hervor. Diejenige des Perstoffs verschwindet augenblicklich wieder.

Chlorvinylarsindichlorid und Äthylarsindichlorid fluoreszieren mit Piperin noch intensiv gelb, da sie mit ihrem aliphatischen Charakter die grösste Azidität aufweisen. Obwohl diese Aziditätsreaktionen nicht spezifisch sind und auch mit Säuren, Chlor usw. eintreten, können sie doch als Vorprüfungen wichtige Hinweise geben.

Zur Auffindung einer Fluoreszenzreaktion ist die systematische Anwendung von Reagenzien nicht zu vermeiden, denn das Wesen der Fluoreszenz ist wohl noch zu wenig abgeklärt, als dass sich hier genaue Regeln aufstellen liessen. Die Reagenzien werden aber nicht wahl- und zahllos, sondern in bestimmtem Rahmen zusammengestellt. Bisweilen lässt sich mit einfachen Mitteln mehr erreichen, als mit seltenen Metallsalzen wie Goldchlorid, Rubidiumchlorid, Thoriumnitrat, Cäsiumsalzen, Cersalzen usw., welche bei diesen Versuchen ohne Erfolg verwendet wurden. Oft konnte aus einer geringfügigen, schwach erkennbaren Lumineszenz erst durch Variation der Konzentration, des Lösungsmittels etc. eine brauchbare, deutliche Fluoreszenzreaktion ausgearbeitet werden.

Eine einfache Reaktion ist beispielsweise die blaugrüne Fluoreszenz des Benzylbromids mit konzentrierter Schwefelsäure. Mit verdünnter Schwefelsäure tritt keine Fluoreszenzreaktion ein.

Konzentriertere Benzylbromidlösungen geben auch mit Nitrophenylhydrazin eine intensiv hellgrüne Fluoreszenz. Kleine Mengen von Benzylbromid sind weder durch konzentrierte Schwefelsäure noch durch Nitrophenylhydrazin nachweisbar. Wenn aber die Schwefelsäure mit einer Spur Nitrophenylhydrazin geimpft wird, so entsteht ein Reagens, womit der Kampfstoff noch in kleinsten Mengen erkannt werden kann. Ferner sei hier auf eine Reaktion hingewiesen, welche im Tageslicht vorsichgeht, wenn man die Arsine mit einem frisch bereiteten Gemisch von Jod, Chloroform und Olivenöl versetzt. Es tritt augenblicklich ein dicker, brauner Niederschlag auf. Äthylarsindichlorid reagiert darauf nicht.

Weitaus die meisten Fluoreszenzreaktionen aber haben sich ergeben aus folgender Überlegung von Jean Perrin: Um sich den Verlauf chemischer Reaktionen und deren Abhängigkeit von der Temperatur zu erklären, nahm Arrhenius an, dass ein Molekül vor der Reaktion zuerst in einen kritischen Zustand versetzt werden müsse. Wenn die kritischen Moleküle wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückfallen, muss die Energie, welche sie verlieren, ausgestrahlt werden. Umgekehrt kann eine Strahlung von entsprechender Frequenz ein gewöhliches Molekül in den kritischen Zustand versetzen. Wenn nun diese Strahlung mit grosser Energie auf den ganzen Körper auffällt, so nimmt die Konzentration der kritischen Moleküle zu und damit auch die Anzahl der Regenerationen. Die Strahlung, welche durch diese Regenerationen verursacht wird, bildet eine sichtbare oder unsichtbare Fluoreszenz, so dass jeder Körper, wenn kritische Moleküle auftreten, prinzipiell fluoreszieren kann [25]).

Wenn also bei einer chemischen Reaktion kritische Moleküle vorhanden sind und diese gleichzeitig dem Einfluss ultravioletter Strahlen ausgesetzt werden, so muss durch die genannten Regenerationen eine Fluoreszenz entstehen, die allerdings nicht subjektiv wahrnehmbar zu sein braucht. Demzufolge wurde eine Anzahl schon bekannter chemischer Reaktionen, welche die 12 Kampfstoffe eingehen, im ultravioletten Licht untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass besonders auf kaltem Wege leicht vorsichgehende Reaktionen gute Resultate zeitigen. Auf die Untersuchung chemischer Reaktionen, welche eine Erwär-

mung voraussetzen, wurde verzichtet, um das Verfahren nicht zu komplizieren.

In erster Linie verdient die Grignard'sche Reaktion Erwähnung, die das Dichlordiäthylsulfid in Dijoddiäthylsulfid überführt. Diese chemische Tageslicht-Reaktion ist nicht spezifisch, da auch mit Phenylcarbylaminchlorid und aliphatischen Arsinen, allerdings erst bei höherer Konzentration, ein Niederschlag entsteht. Das Reagens nach Grignard besteht aus einer wässrigen Lösung, welche Kupfersulfat, Natriumjodid und arabischen Gummi enthält.

Wenn dieses Reagens getrennt wird in eine alkoholische Natriumjodid- und in eine wässrige Kupfersulfatlösung, so erhält man im Fluoreszenzlicht eine sehr gute Reaktion. Bei bestimmter Konzentration der Reagenzien ist Yperit leicht am Auftreten einer intensiv gelbgrünen Fluoreszenz erkennbar.

Die Oxydationsprodukte des Dichlordiäthylsulfids, Dichlordiäthylsulfon und Dichlordiäthylsulfoxyd, das Hydrolysenprodukt Thiodiglycol sowie die übrigen 11 Kampfstoffe, ausgenommen Chlorvinylarsindichlorid und Diphenylarsincyanid, reagieren nicht mit dem Reagens. Diese beiden Kampfstoffe zeigen jedoch eine dunkelorange Fluoreszenz.

Interessant ist der Nachweis des Trichlortriäthylamins. Der Kampfstoff fluoresziert mit einer gesättigten, wässrigen Pikrinsäurelösung schwach dunkelgrün. Wird der grüne Fleck mit den obgenannten Natriumjodid- und Kupfersulfatlösungen behandelt, so geschieht nichts. Wird jedoch das Natriumjodid durch Cadmiumjodid ersetzt, dann tritt dieselbe gelbgrüne Fluoreszenz auf wie bei Yperit. Es handelt sich wohl hier um die Substitution labil gebundener Chloratome und des Cyanradikals, wodurch der Charakter der Hautgifte von einer andern Seite beleuchtet würde.

Ein Reagens, bestehend aus alkoholischer Cadmiumjodidlösung und wässriger Lösung von Pikrinsäure und Kupfersulfat spricht an auf Trichlortriäthylamin und Chlorvinylarsindichlorid, jedoch nicht mehr auf Diphenylarsincyanid, so dass wir mit den vier erwähnten Lösungen alle drei Hautgifte nachweisen können.

Eine weitere charakteristische und intensive Fluoreszenzreaktion ist diejenige des Chloracetophenons mit Natriumäthylat oder -methylat. Natriummethylat ist besser haltbar. Der Tüpfel fluoresziert intensiv grün und nimmt auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine hellblaue Farbe an, welche über

weissgrün nach hellviolett wechselt. Dieser Versuch lässt sich auch im Reagenzglas durchführen (Vorsicht).

Chlorpikrin kann vor allem erkannt werden an der hellblauen Fluoreszenz, welche beim Versetzen mit einer alkoholischen Lösung von Naphthalin und Phenylendiamin auftritt.

Chlorameisensäuretrichlormethylester gibt mit einem Reagens aus Dimethylanilin und Aluminium- oder Zinkchlorid in Chloroform und Äthylalkohol eine rosarote Fluoreszenz. Chlorpikrin und Chlorameisensäuretrichlormethylester verlangen wegen ihres hohen Dampfdruckes besondere Vorsicht. Es ist darauf zu achten, dass bei diesen zwei Kampfstoffen der Benzolfleck stets sofort mit dem Reagens versetzt wird, denn nach Verflüchtigung des Benzols sind auch die Kampfstoffe selbst weg.

Die Ph. H. V. berechnet 50 Tropfen Benzol des Normaltropfenzählers gleich 1 Gramm[26]). In meinen Versuchen ist daher mit jedem Tropfen einer 1 %-igen benzolischen Kampfstofflösung 0,2 mg Kampfstoff zur Anwendung gekommen.

Wenn wir die Vorteile dieser Nachweismethode hervorheben, so ist besonders zu erwähnen, dass Kampfstoffe, wie dies z. B. die praktischen Versuche mit Yperit zeigen, sehr gut auf kampfstoffhaltigem Material ohne vorheriges Ausziehen mit Lösungsmitteln, durch Versprayen der Reagenzflüssigkeiten erkannt werden können. Die äusserst intensive und charakteristische gelbgrüne Fluoreszenz trat meist augenblicklich ein auf den verschiedensten Materialien, so auf Cellophan, Pergamentpapier, Glas, Eisen, Messing, Holz, Baumwollstoff, Leder, Gummi, Blättern, Blüten, Zweigen, Sand, Kieselsteinen, Ziegeln usw.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass Kampfstoffe auch nebeneinander erkannt werden können. Yperit liess sich aus jedem von uns untersuchten Gemisch feststellen. Auch Gemische wie Benzylbromid-Chloracetophenon, Benzylbromid-Chlorpikrin, Chloracetophenon - Chlorameisensäuretrichlormethylester usw. liessen sich leicht und innert Sekunden erkennen.

Die charakteristisch fluoreszierenden Lösungen von Diphenylaminarsinchlorid und Brombenzylcyanid zeigen sofort das Vorhandensein dieser beiden Kampfstoffe an.

Ein Nachteil der Methode liegt darin, dass sie von einer Ultraviolettlichtquelle abhängig und somit ans Laboratorium gebunden ist.

Die besten Reaktionen sind am Schluss der Dissertation in einer Tabelle zusammengefasst.

III.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Reagenzien.

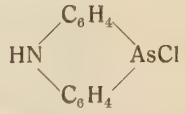
Arsenige Säure 0,5, Wasser 10,0, festes NaOH bis zur Auflösung
Ammoniak, wässerige Lösung 25%
Anilin unverdünnt
Benzaldehyd 10,0, Alkohol 5,0
Benzidin 0,3, Alkohol 9,7
Benzidin-Benzaldehyd (Reag. Benzidin 1,0 + 3 Tropfen Reag. Benzaldehyd, Alkohol zu 10,0)
Benzidin-Vanillin (Reag. Vanillin 1,0 + Reag. Benzidin 1,0 Alkohol 8,0)
Benzoesäure 0,3, Alkohol 8,0, Wasser 2,0
Borax, kalt gesättigte wässerige Lösung
Cadmiumjodid 0,5, Wasser 9,5
Chloramin 0,5, Wasser 9,5
Chlorkalk 0,3, Aufschwemmung in 20,0 Wasser
Cholesterin 0,5, Chloroform 9,5
Chromsäure 0,1, Wasser zu 10,0
Diacetylaminoazotoluol 0,05, Alkohol 20,0
Diäthylbarbitursäure 0,5, Alkohol 9,5
Dimethylanilin 0,3, Benzol 10,0
Diphenylamin 0,5, Alkohol 9,5
Essigsäure 98—100%
Formaldehyd, wässerige Lösung 38%
Hexamethylentetramin 0,5, Wasser 9,5
Hydrazinhydrat unverdünnt (Schering-Kahlbaum)
Hydrochinon 0,5, Alkohol 9,5
Hydroxylaminhydrochlorid 0,5, Wasser 9,5
Kalilauge, weingeistige 0,5n
Kaliumbromid 0,5, Wasser 19,5
Kaliumjodat 0,5, Wasser 9,5
Kaliumjodid 0,5, Alkohol 14,5

Kaliumrhodanid 0,5, Wasser 9,5
Kaliumsulfid 0,5, Wasser 9,5
Kupferalaun 0,3, Wasser zu 10,0
Naphthalin 0,5, Toluol 9,5
β-Naphthol 0,3, Alkohol zu 10,0
Natriumäthylat 0,5, Alkohol 9,5
Natriumcyanid 0,5, Wasser 9,5
Natriumsalizylat 0,3, Wasser zu 10,0
Natriumthiosulfat 1,0, Wasser 9,0
Natronlauge (1,0 NaOH in 9,0 Wasser)
o-Nitrobenzaldehyd 0,1, Benzol zu 10,0
p-Nitrophenylhydrazin 0,1, Alkohol zu 20,0
Phenacetin 0,5, Alkohol 12,5, Wasser 2,0
m-Phenylendiaminhydrochlorid 0,2, Wasser 10,0, Alkohol zu 20,0
Phenylhydrazinhydrochlorid 0,2, Alkohol zu 10,0
Phosphorsäure 64 %
Pikrinsäure, kalt gesättigte wässerige Lösung
Piperazin 0,3, Wasser zu 10,0
Piperidin 0,5, Wasser 9,5
Piperin 0,1, Alkohol zu 10,0
Pyramidon 0,5, Wasser 9,5
Pyridin unverdünnt
Pyrogallol 0,3, Alkohol 5,0, Wasser 4,5
Quecksilberoxydulnitrat 0,5, Wasser 9,5 (filtrieren) + 1 Tropfen HNO_3 conc.
Resorcin 0,1, Alkohol zu 10,0
Salizylaldehyd 0,5, Alkohol 9,5
Salizylsäure 0,3, Alkohol 8,0, Wasser zu 10,0
Salpetersäure konz. 64—66 %
Schwefelsäure konz. 95—100 %
Semioxamazid 0,5, Natronlauge 2 % 19,5
Silbernitrat 0,5, Alkohol 20 ccm
Silbernitrat 0,5, Wasser 9,5
Terpentinöl
Terpinhydrat 0,5, Alkohol 8,0, Wasser zu 10,0
o-Tolylhydrazin 0,1, Benzol zu 10,0
p-Tolylhydrazin 0,2, Benzol zu 10,0
Urannitrat 0,1, Wasser 9,5
Vanillin 0,3, Alkohol zu 10,0
Wasserstoffsuperoxyd 30 %
Xylol reines

Spezielle Reagenzien.

Benzylbromid:	Konz. Schwefelsäure mit einer Spur p-Nitrophenylhydrazin (s. Nachweis von Benzylbromid)
Chloracetophenon:	0,5 Natrium gelöst in 6,0 Methylalkohol
Chlorameisensäure-trichlormethylester:	0,5 Dimethylanilin gelöst in einem Gemisch von 4,0 Äthylalkohol, 16,0 Chloroform und 0,15 trockenem Aluminiumchlorid
Chlorpikrin: Chloracetophenon:	0,2 Naphthalin und 0,2 o-Phenylendiamin werden gelöst in 9,6 Äthylalkohol
Chlorvinylarsindichlorid und Diphenylarsincyanid:	a) Alkoholische Natriumjodidlösung 5 % b) 3 Tropfen Kupfersulfatlösung 20 % auf 10 ccm Wasser
Dichlordiäthylsulfid:	a) Kupfersulfatlösung 1 % bei Spuren Kupfersulfatlösung 10 % bei grossen Tropfen b) Alkohol. NaJ-Lösung 5 %
Diphenylarsinchlorid-Diphenylarsincyanid:	Man schüttelt 0,25 Jod in 4,0 Chloroform und fügt dann 6,0 Olivenöl bei. (Erst nach 24 Stunden und mehrmaligem Umschütteln zu verwenden.)
Chlorvinylarsindichlorid: Diphenylaminarsinchlorid: Diphenylarsinchlorid: Diphenylarsincyanid:	(am Tageslicht) Obiges Gemisch von 0,25 Jod, 4,0 Chloroform und 6,0 Olivenöl wird frisch hergestellt und sofort verwendet.
Trichlortriäthylamin und Chlorvinylarsindichlorid:	a) 10,0 g kalt gesättigte Pikrinsäurelösung und 10 Tropfen einer 10 %-igen wässrigen Kupfersulfatlösung werden mit 10 ccm Wasser verdünnt. b) Wässrige Cadmiumjodidlösung 10 %

Diphenylaminarsinchlorid.



Phenarsazinchlorid, Adamsit, DM.

Physikalische Eigenschaften: Das Rohprodukt ist eine feste, kristalline Substanz von dunkelgrüner, manchmal brauner Farbe. Durch Umkristallisieren aus Äther, Benzol, Eisessig oder durch Sublimation im Vakuum erhält man reine, kanariengelbe Kristalle.

Löslichkeit: In Wasser ist es praktisch nicht und in den üblichen organischen Lösungsmitteln wenig löslich. Mit Benzol, Xylol usw. bildet Phenarsazinchlorid beständige Molekülverbindungen[27]). In Phosgen ist es unlöslich, während es sich in konzentrierter Schwefelsäure mit stark kirschroter und in Arsentrichlorid mit dunkelgrüner Farbe löst[27]).

Untersuchung im ultravioletten Licht.

Das vorliegende Produkt stellt eine dunkle, grünbraune, bisweilen hellgrün bestäubte kristalline Masse dar, welche im Fluoreszenzlicht schwarz erscheint mit Ausnahme einiger hell schimmernder Stücke.

Diphenylaminarsinchlorid zeigt in organischen Lösungsmitteln stark variierende Fluoreszenzfarben.

Verdünnte Lösungen (1%) fluoreszieren folgendermassen:

Benzol	hellbraun
Äther	schwach rotviolett
Aceton	intensiv gelborange
Äthylalkohol	intensiv hellblau
Chloroform	intensiv orange
Eisessig	intensiv orangerosa
Schwefelkohlenstoff	schwach gelblich
Tetrachlorkohlenstoff	—

Dieser Tatsache ist beim Versetzen mit Reagenzien Rechnung zu tragen, da schon das Lösungsmittel allein eine Fluoreszenz erzeugen oder ändern kann.

Reaktionen mit einer 1%-igen benzolischen Aufschwemmung von Diphenylaminarsinchlorid.

Die Lösung hinterlässt auf Filtrierpapier nach Verflüchtigung des Benzols eine dunkel braunviolette Fluoreszenz.

Ammoniak	heller
Anilin	violett, allmählich dunkler
Benzaldehyd	orange
Benzidin	dunkler, trocken blaugrüner Rand, im Tageslicht blaugrün
Benzidin-Benzaldehyd	matt dunkelorange
Benzidin-Vanillin	sofort orange, beim Eintrocknen gelbgrün
Benzoesäure	vorübergehend braunorange
Borax	inneres grünlich
Chloramin	dunkel blauviolett
Chlorkalk	hellblau, violetter Rand
Cholesterin	orangegelb
Chromsäure	dunkelviolett
Diacetylaminoazotoluol	orange
Diaethylbarbitursäure	braunorange
Dimethylanilin	hellblauer Rand
Diphenylamin	vorübergehend braun
Essigsäure	orangerosa, später rosa
Formaldehyd	gelblich
Hexamethylentetramin	grauer Rand, braune Zone
Hydrazinhydrat (auf den nassen Benzoltropfen)	sofort intensiv hellgrün, Rand hellblau
Hydrochinon	brauner Rand
Hydroxylaminhydrochlorid	dunkler
Kalilauge	hellvioletter Rand, helles Innere
Kaliumjodat	dunkelviolett
Kaliumjodid	hellvioletter Rand, innen grünbraun, trocken violett
Kaliumrhodanid	dunkler Rand
Kaliumsulfid	dunkler
Kupferalaun	braunviolett
Mercuronitrat	violett
β-Naphthol	Rand orange, innen hellviolett
Natriumäthylat	violetter Rand, innen grünlich
Natriumcyanid	hellgrün
Natriumsalizylat	dunkler blau
Natriumthiosulfat	grauer Rand, innen dunkel-violett
Natronlauge	grauer Rand, violette Zone
Nitrobenzaldehyd	vorübergehend hellgrün, hellblauer Rand
p-Nitrophenylhydrazin	dunkelviolett

Phenazetin	hellblauer Rand, schwach weinrote und schmutzigbraune Zonen
Phenylhydrazinhydrochlorid	orangerosa
Phosphorsäure	schwach hellbraun
Pikrinsäure	dunkelrot
Piperazin	dunkler
Piperidin	dunkler
Piperin	schmutziggrüner Rand, innen hellblau
Pyridin	sofort orange, später blau-violett
Pyrogallol	dunkelviolett
Resorcin	hellblauer Rand, innen orangebraun
Salizylaldehyd	sofort intensiv hellblaue Ränder
Salizylsäure	vorübergehend grün
Salpetersäure	intensiv schwarzviolett
Schwefelsäure	rot
Semioxamazid	dunkler Rand
Silbernitrat alkohol.	violett, Rand dunkler
Terpentinöl	dunkelorange
Terpinhydrat	hellblauer Rand, schwach weinrote und schmutzig braungrüne Zonen
o-Tolylhydrazin	vorübergehend hellgrün, hellblauer Rand
p-Tolylhydrazin	vorübergehend braunorange
Vanillin	Rand orange, innen rosa
Wasserstoffsuperoxyd	schwach hellgrüner Rand, innen grünlich
Xylol	blauvioletter Rand

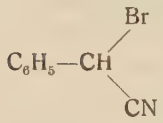
Nachweis von Diphenylaminarsinchlorid.

Charakteristisch für das Vorhandensein von Adamsit ist schon die Fluoreszenz seiner Lösung je nach Lösungsmittel.

Ausserdem dienen folgende Reaktionen zum Nachweis auf Filtrierpapier:

Essigsäure	orangerosa, später rosa
Chlorkalk	hellblau, violetter Rand
Benzaldehyd	orange
Hydrazinhydrat (auf den nassen Benzoltropfen)	sofort intensiv hellgrün, Rand hellblau
Pyridin	sofort orange, später blauviolett
Schwefelsäure	rot

Brombenzylcyanid.



Camite, CA.

Physikalische Eigenschaften: Reine Kristalle sind weisslichgelb, das technische Produkt stellt eine braune, ölige Flüssigkeit dar mit starker Augenreizwirkung und stechendem, aromatischem Geruch.

Löslichkeit: Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Brombenzylcyanid wird auch mit andern Kampfstoffen zusammen eingesetzt, so in Perstoff und Chlorpikrin, in denen es sich löst[28]).

Untersuchung im ultravioletten Licht.

Die gelbbraun gefärbte, klare Flüssigkeit zeigt an der Wand des Reagenzglases intensiv hellgelbliche, im Innern intensiv orange durchschimmernde Fluoreszenz. Lösungen des Brombenzyls (1 %) in verschiedenen organischen Lösungsmitteln weisen variierende Fluoreszenzfarben auf:

Benzol	intensiv gelbgrün
Äther	intensiv hell blaugrün
Alkohol	intensiv hellgelb
Aceton	intensiv gelbgrün
Chloroform	intensiv grünlichgelb
Schwefelkohlenstoff	intensiv grünlichgelb
Essigsäure konz.	gelblich
Tetrachlorkohlenstoff	intensiv hellgrün

Dieser Tatsache ist beim Versetzen mit mit Reagenzien Rechnung zu tragen, da das Lösungsmittel allein schon eine Fluoreszenz erzeugen oder verändern kann.

Reaktionen mit einer 1 %-igen benzolischen Lösung von Brombenzylcyanid.

Die Lösung hinterlässt auf Filtrierpapier nach Verflüchtigung des Benzols einen intensiv hellgelblich fluoreszierenden Fleck.

Arsenige Säure	hellgrauer Rand, hellgelbe Zone Inneres hellblau
Ammoniak	allmählich hellblau, gelbe Zone
Anilin	sofort dunkelviolett

Benzaldehyd	hellblau, allmählich intensiver
Benzidin	violettblau
Benzoesäure	hellviolett
Borax	grauer Rand, innen gelb
Chlorkalk	grauviolett, gelber Rand
Cholesterin	hell graublau
Chromsäure	gelbbraun
Diacetylaminoazotoluol	heller violett
Diaethylbarbitursäure	blauviolett
Dimethylanilin	trocken dunkler violett
Diphenylamin	dunkelviolett mit dunklerem Rand
Essigsäure	sofort intensiv blauviolett
Formaldehyd	schwach hellviolett
Hydrazinhydrat	blauer Rand, hellgrüne Zone, innen gelbbraun
Hydrochinon	sofort dunkelviolett
Kalilauge	dunkelblau, hellblauer Rand
Kaliumjodid	dunkelviolett, Rand heller, trocken schwarzviolett
Kaliumrhodanid	sofort violett
Kaliumsulfid	gelber Rand, innen grauviolett, allmählich hellblau
Kupferalaun	violettgrau
Naphthalin	blaugrün, brauner Rand
β-Naphthol	violett, Rand dunkler
Natriumäthylat	dunkelviolett, dann allmählich hell, blaugrüner Rand, innen grau
Natriumcyanid	hell graublau, trocken intensiv hell blaugrün
Natriumsalizylat	heller blau
Natronlauge	grauviolett, allmählich intensiv weissgrün, graue Zone, Rand gelb
Nitrobenzaldehyd	trocken violett, Rand dunkler
Phenazetin	violett, Rand dunkler
m-Phenylendiaminhydrochlorid	nach einiger Zeit grauvioletter Rand, innen hell
Phenylhydrazinhydrochlorid	dunkelviolett
Piperazin	grau mit leuchtend gelber Zone
Piperidin	dunkelviolett
Piperin	allmählich dunkelvioletter Rand, innen graublau

Pyramidon	dunkelviolett
Pyridin	hellgrün, dann grau, Rand gelb
Pyrogallol	dunkel grauviolett, gelbe Zone
Resorcin	sofort blauviolett
Salizylaldehyd	trocken graubraun, gelber Rand
Salizylsäure	dunkler
Salpetersäure	sofort intensiv hellblau
Semioxamazid	nach einigen Sekunden graublau, hellgelber Rand
Silbernitrat alkohol.	hellblau
Silbernitrat wässerig	allmählich hellgrün
Terpentinöl	allmählich intensiv hellblauer Rand, innen violett
Terpinhydrat	intensiv hellblau
o-Tolylhydrazin	dunkler violett
p-Tolylhydrazin	dunkelgraublau
Urannitrat	hell graubraun
Vanillin	grauviolett, trocken graugrüner Rand
Xylol	hellblau, gelbgrüner Rand

Nachweis von Brombenzylcyanid.

Die Anwesenheit des Brombenzylcyanids äussert sich allein schon in der charakteristischen Fluoreszenz seiner Lösungen.

Ausserdem eignen sich folgende Reaktionen zum Nachweis auf Filtrierpapier:

Salpetersäure	sofort intensiv hellblau
Essigsäure	sofort intensiv blauviolett
Konz. Natronlauge (1+3)	nach einigen Sekunden intensiv hell blauweiss

Benzylbromid.

1-Brom-1-Methylbenzol
Bromtoluol
Cyclite, T-Stoff

Physikalische Eigenschaften: Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Utermark vergleicht den Geruch mit demjenigen abgestandenen Wassers[29]).

Löslichkeit: Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Untersuchung im ultravioletten Licht.

Die schwach gelbbraune, klare Flüssigkeit zeigt gelbliche Fluoreszenz.

Reaktionen mit einer 1%-igen benzolischen Lösung von Benzylbromid.

Die Lösung hinterlässt auf Filtrierpapier nach Verflüchtigung des Benzols keine sichtbare Fluoreszenz.

Anilin	allmählich schwach violett
Benzidin	violett mit bläulichem Schimmer
Dimethylanilin	trocken dunkler violett
Diphenylamin	allmählich dunkelviolett mit dunklerem Rand
Hydrazinhydrat	intensiv weissblau
Kaliumrhodanid	schwach violett
Mercuronitrat	intensiv rosa, später orangerosa
Naphthalin	schwach dunkler
β-Naphthol	violett
Nitrobenzaldehyd	dunkler
Phenylhydrazinhydrochlorid	allmählich schwach violetter Rand
Salizylaldehyd	trocken helles Rändchen
Salizylsäure	blauer Rand
Schwefelsäure	sofort hellgrün
Silbernitrat alkohol.	violett
Silbernitrat wässerig	intensiv dunkelviolett
o-Tolylhydrazin	trocken dunkler violett

Nachweis von Benzylbromid.

Mit konzentrierter Schwefelsäure fluoresziert Benzylbromid sofort hellgrün. Die Intensität dieser Fluoreszenz nimmt bei geringer Konzentration des Kampfstoffes rasch ab.

Dasselbe gilt für Nitrophenylhydrazin, welches eine gelbgrüne Fluoreszenz erzeugt. In einer 1%-igen Lösung lässt sich Benzylbromid durch Nitrophenylhodrazin nicht mehr nachweisen.

Impft man jedoch die Schwefelsäure mit einer kleinen Menge von Nitrophenylhydrazin, so zeigt Benzylbromid mit diesem Reagens noch in sehr grossen Verdünnungen eine Fluo-

reszenz. Die Lösung besitzt den Nachteil, dass sie Filtrierpapier schnell zerfrisst, doch genügen einige Sekunden zur Beobachtung. Ausführung auf einer Glasplatte eignet sich nicht.

Folgende Lösungsverhältnisse haben sich als günstig erwiesen:

Lösung a	0,01	Nitrophenylhydrazin
	10,0	Schwefelsäure konz.
Lösung b	1,0	Lösung a
	9,0	Schwefelsäure konz.
Reagens	1,0	Lösung b
(stets frisch herstellen)	9,0	Schwefelsäure konz.

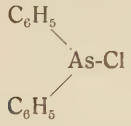
Das Reagens erzeugt mit Benzylbromid sofort eine *intensiv gelbgrüne Fluoreszenz.* Von den übrigen Kampfstoffen zeigt nur Diphenylaminarsinchlorid eine rote Fluoreszenz (Schwefelsäure). Die Reaktion lässt sich auch im Reagenzglas durchführen: Zusatz von einigen Tropfen Kampfstofflösung zu 2—3 ccm Reagens.

Zum Nachweis von Benzylbromid dienen ausserdem folgende Reaktionen:

Mercuronitrat	intensiv rosa, später orangerosa
Hydrazinhydrat	intensiv weissblau
Silbernitrat wässerig	intensiv dunkelviolett

Diphenylarsinchlorid und Diphenylarsincyanid.

I. Diphenylarsinchlorid.



Clark I, DA.

Physikalische Eigenschaften: Reines Diphenylarsinchlorid ist bei Zimmertemperatur eine farblose, kristalline Substanz. Das Rohprodukt stellt eine dunkelbraune Flüssigkeit dar, die sich allmählich in eine zähe Masse verwandelt. Geruch in verdünntem Zustand aromatisch.

Löslichkeit: Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sowie in Phosgen, Chlorpikrin und Phenylarsindichlorid. In Wasser ist es wenig löslich, wird jedoch ziemlich rasch hydrolysiert.

Untersuchung im ultravioletten Licht.

Die zitronengelbe, kristalline Masse fluoresziert gelblich.

Reaktionen mit einer 1 %-igen benzolischen Lösung von Diphenylarsinchlorid.

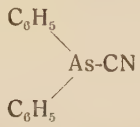
Die Lösung hinterlässt auf Filtrierpapier nach Verflüchtigung des Benzols eine schwach violette Fluoreszenz.

Arsenige Säure	schwach hell blaugrün
Anilin	allmählich schwach violett
Benzidin	hellblauer Rand, trocken gelblicher Rand
Benzidin-Benzaldehyd	blauer Rand
Benzidin-Vanillin	intensiv gelbgrün
Cadmiumjodid	dunkelviolett
Chloramin	allmählich schwach dunkler
Chlorkalk	heller Rand
Chromsäure	violett
Dimethylanilin	trocken hellviolett, Rand dunkler
Diphenylamin	dunkelviolett, Rand dunkler
Kaliumbromid	schwach dunkler
Kaliumjodat	braunviolett
Kaliumjodid	sofort violett
Kaliumrhodanid	dunkler violett
Mercuronitrat	dunkel rotviolett
Naphthalin	hellviolette Fluoreszenz verschwindet fast vollständig
β-Naphthol	Rand schwach dunkler
Natriumcyanid	nach einigen Sekunden intensiv hellblau, Rand heller
Natriumsalizylat	allmählich dunkler Rand
Nitrobenzaldehyd	trocken blaugrün
Nitrophenylhydrazin	grünliche Farbe verschwindet, trocken gelblich
Phenacetin	schwach dunkler violett
Phenylendiaminhydrochlorid	nach einiger Zeit hellgrüner Ring
Phenylhydrazinhydrochlorid	vorübergehend braunviolett, trocken schwach gelb
Pyramidon	innen schwach orange
Salizylsäure	blauer Rand
Salpetersäure	schwach dunkler

Silbernitrat alkohol.	violett, heller Rand
Silbernitrat wässerig	allmählich dunkelviolett
Urannitrat	heller violett
Vanillin	trocken schwach hellblau
Wasserstoffsuperoxyd	allmählich heller

Nachweis von Diphenylarsinchlorid siehe Diphenylarsincyanid.

II. Diphenylarsincyanid.



Clark II, CAD.

Physikalische Eigenschaften: Farblose Prismen, die einen ausgesprochenen Geruch nach bitteren Mandeln und Knoblauch besitzen.

Löslichkeit: Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin, wenig in Wasser.

Untersuchung im ultravioletten Licht.

Die weisse, kristalline Masse fluoresziert weiss mit bläulichem Schimmer.

Reaktionen mit einer 1 %-igen benzolischen Lösung von Diphenylarsincyanid.

Die Lösung hinterlässt auf Filtrierpapier nach Verflüchtigung des Benzols einen hellen Rand.

Benzidin	blau, trocken Rand dunkler
Chloramin	allmählich schwach dunkler
Chlorkalk	schwächer violett
Chromsäure	violett, heller Raud
Dimethylanilin	trocken schwach dunkler violett
Diphenylamin	dunkler
Kaliumjodat	grauviolett
Mercuronitrat	dunkel schwarzviolett
Naphthalin	heller Rand verschwindet
β-Naphthol	Rand schwach dunkler
Nitrobenzaldehyd	dunkler
Phenylhydrazinhydrochlorid	trocken heller Rand

Pyramidon	innen schwach orange
Salizylaldehyd	trocken schwach braun
Salizylsäure	kein blauer Rand, trocken matter Rand, farblose Zone
Salpetersäure	schwach dunkler
Vanillin	trocken heller

Nachweis von Diphenylarsinchlorid bezw. Diphenylarsincyanid.

Reagens: 0,25 Jod
4,0 Chloroform
6,0 Olivenöl

Jod und Chloroform werden zuerst gemischt und während ca. 2 Minuten geschüttelt, hierauf wird das Öl beigefügt (Reagens zur Prüfung auf Arsine am Tageslicht, siehe unten). Nachdem die Flüssigkeit unter mehrmaligem Aufschütteln 24 Stunden lang stehengelassen wurde, dient sie zum Nachweis von Clark. Sowohl Clark I als Clark II liefern nach einigen Sekunden einen intensiv hellgrünlich fluoreszierenden, breiten Rand, während das Innere des Tüpfels schwarz-gelblich erscheint. Im durchfallenden ultravioletten Licht ist die Fluoreszenz besonders gut sichtbar. Die Reagenzflüssigkeit ist lange haltbar, aber die Fluoreszenz wird langsam dunkler und wechselt gegen gelborange. Der Reagenztropfen wird in die Mitte des Benzolfleckes gesetzt, da Chlorvinylarsindichlorid am Rand oft ebenfalls eine hellere Stelle zeigt.

Die übrigen Kampfstoffe reagieren mit diesem Reagens folgendermassen:

Äthylarsindichlorid	dunkler
Benzylbromid	—
Brombenzylcyanid	allmählich hellblauer Rand
Chloracetophenon	—
Chlorameisensäuretrichlormethylester	—
Chlorpikrin	—
Chlorvinylarsindichlorid	dunkel graugelb, nach längerer Zeit oft schwach heller Rand
Dichlordiäthylsulfid	—
Diphenylaminarsinchlorid	sofort orange
Trichlortriäthylamin	—

Ausserdem dienen folgende Reaktionen zur Erkennung und Unterscheidung von Diphenylarsin-chlorid bezw. -cyanid:

Mit dem oben angegebenen frischbereiteten Reagens auf Arsine geben Clark I, Clark II, Adamsit und Lewisit, nicht aber Dick auf Filtrierpapier am Tageslicht einen dicken, braunen, mit Adamsit graubraunen Niederschlag.

1. Gemeinsame Reaktionen:

Mercuronitrat	Clark I: dunkel rotviolett Clark II: dunkel schwarzviolett
Kaliumjodat	Clark I: dunkelviolett Clark II: dunkel schwarzviolett

2. Reaktionen auf Clark I:

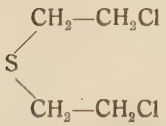
Benzidin-Vanillin (PH)	gelbgrün
Cadmiumjodid	dunkelviolett
Natriumcyanid	nach einigen Sekunden intensiv hellblau, Rand heller
Silbernitrat	violett, Rand heller

3. Reaktion auf Clark II.:

a) Natriumjodid alkohol. 5%
b) Kupfersulfat wässerig 20%
3 Tropfen auf 10 ccm Wasser — orange Fluoreszenz

Es ist zu beachten, dass auch Lewisit mit diesen Reagenzien orange fluoresziert. Lewisit gibt aber zum Unterschied von Diphenylarsincyanid auch mit dem Reagens Pikrinsäure-Kupfersulfat-Cadmiumjodid (siehe Trichlortriäthylamin) eine orange Fluoreszenz.

Dichlordiäthylsulfid.



Senfgas, Lost
Ypérite
mustard gas
HS.

Physikalische Eigenschaften: Das reine Dichlordiäthylsulfid ist eine ölige, farblose Flüssigkeit von schwachem Senf- oder Knoblauchgeruch. Technische Produkte sind gelb bis braun gefärbt und riechen nach Knoblauch, Zwiebel, Meerrettich, Senf.

Löslichkeit: Es ist in verschiedenen Kohlenwasserstoffen und organischen Lösungsmitteln gut löslich[30]): In Tetrachlorkohlenstoff, Äthylalkohol, Petroleum, Gasolin, Äther, Schwefelkohlenstoff, Thiodiglycol, Glycerin, tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen, ferner in Chlorpikrin[31]).

Untersuchung im ultravioletten Licht.

Die wasserhelle, klare Flüssigkeit zeigt im Fluoreszenzlicht schwach bläuliche Opaleszens.

Reaktionen mit einer 1 %-igen benzolischen Lösung des Yperits.

Die Lösung hinterlässt auf Filtrierpapier nach Verflüchtigung des Benzols keine Fluoreszenz.

Chlorkalk	schwächer violett
Naphthalin	schwach violett
Phenylendiaminhydrochlorid	Rand schwächer hellblau
Phenylhydrazinhydrochlorid	hellblauer Rand, innen violett
Salizylaldehyd	trocken hellgrün, Rand heller
Salizylsäure	blauer Rand

Nachweis von Dichlordiäthylsulfid.

Der Yperitnachweis im Tageslicht nach Grignard beruht auf einer doppelten Umsetzung, bei welcher das Dichlordiäthylsulfid in Dijoddiäthylsulfid übergeht, das sich in Form gelber Kristalle abscheidet[32]):

$$S(C_2H_4Cl)_2 + 2HJ = S(C_2H_4J)_2 + 2HCl$$

Die Reaktion ist sehr empfindlich und verläuft auch ohne Wärmezufuhr bei Verwendung folgender Lösung (Reagens Grignard):

Natriumjodid	20,0	
7,5 %-ige Kupfersulfatlösung	40	Tropfen
35 % Lösung von Gummi arab.	2	ccm
Wasser	200	ccm

Wird Dichlordiäthylsulfid im Fluoreszenzlicht mit Reagens Grignard versetzt, so erscheinen nach einigen Minuten gelb fluoreszierende Kristalle. Nach vielen Versuchen ist es gelungen, das Optimum dieser Fluoreszenz zu erreichen: Es werden zwei getrennte Lösungen, eine *alkoholische* Natriumjodid- und eine

wässerige Kupfersulfatlösung zur Anwendung gebracht. Man kann auf diese Weise sowohl den unverdünnten Kampfstoff, als auch sehr kleine Mengen nachweisen.

Reagenzien: a) Wässerige Kupfersulfatlösung 1%
b) Alkoholische Natriumjodidlösung 5%

Bei Anwesenheit grösserer Yperitmengen verwendet man an Stelle der 1%-igen Kupfersulfatlösung eine 10%-ige.

Auf Filtrierpapier geschieht der Nachweis nach der üblichen Weise: Ein Tropfen der benzolischen Kampfstofflösung wird auf Filtrierpapier getropft und nach Verflüchtigung des Lösungsmittels zuerst mit Natriumjodidlösung und nach einigen Sekunden mit Kupfersulfatlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Yperit erfolgt *augenblicklich* eine intensiv gelbgrüne Fluoreszenz. Sollte eine orangefarbene Fluoreszenz auftreten, so würde dies auf das Vorhandensein von Lewisit oder Diphenylarsincyanid hindeuten.

Die Oxydationsprodukte des Yperits, Dichlordiäthylsulfoxyd und Dichlordiäthylsulfon reagieren nicht mit diesen Reagenzien, Auch Thiodiglycol reagiert negativ.

Nachweis von Yperit durch Reagens-Spray.

Besser als das Übergiessen des Kampfstoffleckes eignet sich die Anwendung der beiden Flüssigkeiten als Spray. Man kann dadurch den Kampfstoff auf beliebigem Material, ohne vorheriges Ausziehen mit Lösungsmitteln, nachweisen. Über die kampfstoffverdächtige Stelle wird zuerst Natriumjodidlösung versprayt und nach einigen Sekunden Kupfersulfatlösung. Es erscheint eine intensive gelbgrüne Fluoreszenz. Wenn Yperit in grossen Tropfen vorhanden ist, bedient man sich vorteilhafter einer 10%-igen Kupfersulfatlösung, da sonst nur die Konturen der Tropfen gelbgrün fluoreszieren.

Einige praktische Versuche zeigten sehr gute Resultate. Yperitspritzer auf Backstein, Baumwollstoff, Glas, Gummi, Cellophan, Pergamentpapier, dürren Blättern und Sand waren nach einigen Minuten und nach einer Stunde gut nachweisbar.

Nach mehreren Stunden trat auf Kieselsteinen, grünen Blättern und Blüten, Zweigen, Knebeln und Erde sofort die gelbgrüne Fluoreszenz auf.

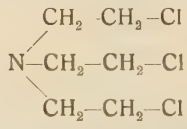
Auch nach 15 Stunden war der Kampfstoff auf Cellophan, Glas, Eisen, Messing und Gummi leicht erkennbar, während

die Reaktion auf Leder und Baumwollstoff erst nach einigen Minuten eintritt.

Yperit wird bekanntlich von vielen Stoffen stark absorbiert, dringt vollständig in sie hinein und kann dann ohne vorhergehendes Ausziehen mit Lösungsmitteln nur schwer nachgewiesen werden (Leder). Auch die verhältnismässig beträchtliche Flüchtigkeit dieses Kampfstoffes (625 mg/m^3 bei 20° C)[33] ist zu beachten. Auf Glas, Cellophan, dürren Zweigen und Baumwolle konnte Yperit nach Aussetzen in eine Atmosphäre mit mässigem Wind und einer Temperatur von 4° C nach 48 Stunden noch gut nachgewiesen werden, auf Leder nicht mehr.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Yperit, sofern es an der Oberfläche von Materialien der verschiedensten Art vorhanden war, durch diese Methode immer erkannt werden konnte.

Trichlortriäthylamin.



Physikalische Eigenschaften: Die frisch hergestellte Base stellt ein farbloses Öl dar von aminartigem Geruch. Sie nimmt jedoch allmählich eine gelbe bis braune Farbe an unter Abscheidung von Kristallen. Das Hydrochlorid besteht aus weissen, rhombischen Kristallen.

Löslichkeit: Die Base ist leicht löslich in Äther und Hexan, mässig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Das Hydrochlorid löst sich leicht in Wasser.

Untersuchung im ultravioletten Licht.

Die gelblich gefärbte, trübe Flüssigkeit zeigt intensiv gelbliche, undurchsichtige Fluoreszenz.

Reaktionen mit einer 1 %-igen benzolischen Lösung von Trichlortriäthylamin.

Die Lösung hinterlässt auf Filtrierpapier nach Verflüchtigung des Benzols keine sichtbare Fluoreszenz.

Mercuronitrat	dunkelvioletter Rand des einfliessenden Reagenztropfens
Naphthalin	Verschwinden des hellblauen Randes
Natronlauge	schwach bläulicher Schimmer
Nitrobenzaldehyd	schwach blaugrün, breiter grauvioletter Rand
Pikrinsäure	grün
Salizylsäure	blauer Rand
Silbernitrat wässerig	allmählich dunkler
o-Tolylhydrazin	breiter Rand, gelbliche Zone
p-Tolylhydrazin	schwach heller violett, Rand dunkler

Nachweis von Trichlortriäthylamin.

Bei der Reaktion einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung mit einer kalt gesättigten Lösung des Hydrochlorids dieses Kampfstoffes entsteht das Pikrat des β-β'-β''-Trichlortriäthylamins[34])

$$(ClCH_2CH_2)_3N—C_6H_3N_3O_7$$

Im ultravioletten Licht gibt sowohl die Base als auch das Hydrochlorid mit einer kalt gesättigten, wässerigen Pikrinsäurelösung eine schwache, grasgrüne Fluoreszenz. Wird dieser grüne Fleck mit den Reagenzien auf Yperit, Natriumjodidlösung und Kupfersulfatlösung, versetzt, verändert er sich nicht. Wenn jedoch Natriumjodid durch Cadmiumjodid ersetzt wird, dann geht die grüne Fluoreszenz über in gelb, ähnlich derjenigen des Yperits. Kupfersulfat und Pikrinsäure kann man in einer Lösung vereinigen, wodurch nur zwei Reagenzlösungen notwendig sind:

a) Kalt gesättigte Pikrinsäurelösung 10,0 +
Wässerige Kupfersulfatlösung 20 % 10 Tropfen
Wasser 10,0

b) Wässerige Cadmiumjodidlösung 10 %

Zuerst wird mit Lösung a) versetzt. Ist Trichlortriäthylamin vorhanden, so bildet sich nach einigen Sekunden eine schwach grüne Fluoreszenz; diese geht mit Lösung b) in gekörnt aussehendes Gelb über. Lewisit zeigt keine grüne Farbe, wohl aber mit beiden Lösungen nach ca. einer Minute eine tief orangefarbige Fluoreszenz.

Die übrigen Kampfstoffe reagieren negativ.

Es ist zu bemerken, dass Yperit mit Cadmiumjodid und Kupfersulfat ebenfalls gelb fluoresziert, aber erst nach längerer Zeit.

Zum Nachweis von Trichlortriäthylamin dienen ausserdem folgende Reaktionen:

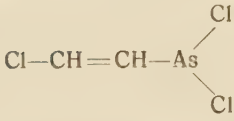
Pikrinsäure	grün
Mercuronitrat	dunkelvioletter Rand des einfliessenden Reagenztropfens

Bekanntlich ändert sich die Base dieses Kampfstoffes mit der Zeit. Es wurde festgestellt, dass Mercuronitrat mit der frischen Base einen grösseren dunkelvioletten Fleck zeigt, welcher im Tageslicht grau erscheint.

Auch das Reagens Naphtalin-Phenylendiamin gibt eine entsprechende Reaktion. Mit frischem Trichlortriäthylamin erzeugt es eine orange Fluoreszenz. Nach längerer Zeit trat nur ein violetter Rand, aber keine orange Fluoreszenz mehr auf.

Chlorvinylarsindichlorid und Äthylarsindichlorid.

I. Chlorvinylarsindichlorid.



β-Chlorvinylarsindichlorid
Lewisit, M-l.

Physikalische Eigenschaften: In reinem Zustand eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von typischem Geruch nach Geranien. Mit der Zeit färbt sie sich jedoch von violett bis braun infolge Anwesenheit kleiner Mengen von Arsentrichlorid[35]).

Löslichkeit: Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, wenig in Wasser.

Untersuchung im ultravioletten Licht.

Die dunkelbraune, undurchsichtige Flüssigkeit fluoresziert orange.

Reaktionen mit einer 1%-igen benzolischen Lösung von Chlorvinylarsindichlorid.

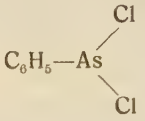
Die Lösung hinterlässt auf Filtrierpapier nach Verflüchtigung des Benzols eine violette Fluoreszenz.

Anilin	allmählich schwach violett
Benzidin	intensiver hellblau, Rand heller
Benzidin-Benzahldehyd	intensiv orange, blauer Rand
Benzidin-Vanillin	intensiv gelbgrün
Benzoesäure	schwach violetter Rand
Borax	violetter Rand
Cadmiumjodid	innen dunkelviolett
Chloramin	allmählich schwach dunkler
Chromsäure	schwach dunkler violett
Diacetylaminoazotoluol	trocken intensiver violett
Dimethylanilin	trocken hellblau
Diphenylamin	nach einigen Sekunden intensiv hellviolett, dunkler Rand
Formaldehyd	violette Zone
Hexamethylentetramin	schwach violetter Rand
Hydrazinhydrat	allmählich schwach dunkler Rand
Hydrochinon	trocken dunkler violett
Hydroxylaminhydrochlorid	violette Zone
Kaliumbromid	violetter Rand
Kaliumjodat	sofort intensiv dunkelviolett, helle Zone
Kaliumjodid	sofort violett, helle Zone
Kaliumrhodanid	sofort intensiv violett
Kaliumsulfid	schwach violetter Rand
Mercuronitrat	schwach rosa
Naphthalin	schwach violett
β-Naphthol	dunkelvioletter Rand
Natriumsalizylat	dunkler Rand, heller blauer Zone
Natriumthiosulfat	violett
Nitrobenzaldehyd	trocken blaugrün
Nitrophenylhydrazin	violett
Phenacetin	schwach violetter Rand
Phenylendiaminhydrochlorid	blauer Rand tritt nicht auf
Phenylhydrazinhydrochlorid	trocken intensiver violett
Piperidin	schwach violetter Rand des einfliessenden Tropfens
Piperin	intensiv gelber Rand, innen allmählich gelb mit blauem Schimmer
Pyramidon	trocken dunkler
Pyridin	trocken gelblich
Pyrogallol	trocken intensiver violett
Resorcin	trocken dunkler violett

Salizylaldehyd	trocken braun, Rand heller
Salizylsäure	innen verschwindet der blaue Rand des Reagenztropfens
Salpetersäure	schwach dunkler
Semioxamazid	schwach dunkler
Silbernitrat alkolhol.	schwach dunkel
Silbernitrat wässerig	allmählich dunkelviolett
o-Tolylhydrazin	trocken schwach blauer Schimmer
Vanillin	trocken violett
Wasserstoffsuperoxyd	allmählich heller

Nachweis von Chlorvinylarsindichlorid siehe Äthylarsindichlorid.

II. Äthylarsindichlorid.



Dick, ED.

Physikalische Eigenschaften: Wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit von schwachem Obstgeruch. Durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft wird sie teilweise zersetzt und färbt sich dabei allmählich bräunlich.

Löslichkeit: Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. In Wasser wird es hydrolysiert.

Untersuchung im ultravioletten Licht.

Schwach hellbraune, klare Flüssigkeit mit gelber Fluoreszenz.

Reaktionen mit einer 1 %-igen benzolischen Lösung von Äthylarsindichlorid.

Die Lösung hinterlässt auf Filtrierpapier nach Verflüchtigung des Benzols eine violette Fluoreszenz.

Benzidin	intensiver hellblau, Rand heller
Benzidin-Benzahldehyd	intensiv orange, blauer Rand
Benzidin-Vanillin	intensiv gelbgrün
Benzoesäure	schwach violetter Rand
Borax	violetter Rand
Cadmiumjodid	innen dunkelviolett
Chloramin	allmählich schwach dunkler

Chlorkalk	schwach violetter Rand
Chromsäure	violett
Diacetylaminoazotoluol	trocken intensiv violett
Dimethylanilin	trocken intensiv hellviolett
Diphenylamin	nach einigen Sekunden intensiv hellviolett, Rand dunkler
Formaldehyd	violette Zone
Hexamethylentetramin	schwach violetter Rand
Hydrazinhydrat	allmählich schwach dunkler Rand
Hydrochinon	trocken dunkler violett
Hydroxylaminhydrochlorid	violette Zone
Kaliumbromid	schwach dunkler
Kaliumjodat	sofort schwach violett
Kaliumjodid	nach einigen Minuten violett, helle Zone
Kaliumrhodanid	nach zirka 1 Minute plötzlich intensiv violett
Kaliumsulfid	schwach violetter Rand des einfliessenden Tropfens
Mercuronitrat	schwach rosa
Naphthalin	schwach dunkler
β-Naphthol	dunkelvioletter Rand
Natriumsalizylat	dunkler Rand, heller blaue Zone
Natriumthiosulfat	violett, helle Zone
Nitrobenzaldehyd	trocken hellblau
Nitrophenylhydrazin	violett
Phenacetin	schwach violetter Rand
Phenylendiaminhydrochlorid	blauer Rand tritt nicht auf
Phenylhydrazinhydrochlorid	trocken intensiver violett
Piperidin	Rand des Reagenztropfens schwach violett
Piperin	intensiv gelber Rand, innen allmählich gelb mit blauen Schimmer
Pyramidon	trocken dunkler
Pyridin	trocken rötlich
Pyrogallol	trocken intensiver violett
Resorcin	trocken dunkler violett
Salizylaldehyd	trocken braun, Rand heller
Salizylsäure	innen verschwindet der blaue Rand
Semioxamazid	schwach dunkler
Silbernitrat alkohol.	schwach dunkel
Silbernitrat wässerig	allmählich dunkelviolett

o-Tolylhydrazin	trocken schwach hellblauer Schimmer
Urannitrat	violetter Rand, innen hell
Vanillin	trocken violett
Wasserstoffsuperoxyd	allmählich heller

Nachweis von Chlorvinylarsindichlorid und Äthylarsindichlorid.

Die beiden chemisch verwandten Stoffe weisen auch fluoreszenzanalytisch grosse Ähnlichkeit auf, wobei sich die Äthylverbindung eher durch negative Eigenschaften bemerkbar macht.

1. Gemeinsame Reaktionen:

Benzidin-Vanillin (Azidität)	gelbgrün
Benzidin-Benzaldehyd (Azidität)	intensiv orange, blauer Rand
Piperin (Azidität)	gelb
Mercuronitrat	schwach rosa

2. Lewisit reagiert rascher:

Kaliumjodat	Lewisit:	sofort intensiv dunkelviolett, helle Zone
	Dick:	sofort schwach violett
Kaliumjodid	Lewisit:	sofort violett, helle Zone
	Dick:	nach einigen Minuten violett, helle Zone
Kaliumrhodanid	Lewisit:	sofort intensiv violett
	Dick:	nach ca. 1 Minute intensiv violett.

3. Reaktionen von Lewisit allein:

Lewisit gibt mit dem frischbereiteten Reagens auf Arsine im Tageslicht einen dicken, braunen Niederschlag (siehe Clark). Mit den Reagenzien für Trichlortriäthylamin eine orangefarbene Fluoreszenz (siehe dort).

Auf Dick konnte keine unterschiedliche Reaktion gefunden werden. Wir können also nur Dick allein, nicht aber im Gemisch mit Lewisit erkennen.

Chloracetophenon.

$C_6H_5—CO—CH_2Cl$

α-Chloracetophenon
Phenacylchlorid
Phenylchlormethylketon
CN.

Physikalische Eigenschaften: In reinem Zustand besteht Chloracetophenon aus farblosen Kristallen. Der Geruch erinnert an denjenigen der Apfelblüten[36]).

Löslichkeit: Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff und in einer Anzahl von Kampfstoffen (Phosgen)[37]).

Untersuchungen im ultravioletten Licht.

Die am Tageslicht gelbliche Kristallmasse fluoresziert gelblich.

Reaktionen mit einer 1%-igen benzolischen Lösung des Chloracetophenons.

Die Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Benzols auf Filtrierpapier keine sichtbare Fluoreszenz.

Anilin	violett
Benzidin	blau, trocken dunkelblau (grünlich)
Cadmiumjodid	schwach dunkler
Chlorkalk	schwach violett
Dimethylanilin	trocken dunkler violett
Diphenylamin	dunkelviolett mit dunklerem Rand
Hydrazinhydrat	nach einiger Zeit dunkelviolett
Hydrochinon	trocken dunkler violett
Hydroxylaminhydrochlorid	trocken schwach heller
Kalilauge	allmählich violett, helle Zone
Kaliumbromid	schwach dunkler
Kaliumjodid	trocken dunkler violett
Kupferalaun	intensiver violett
Naphthalin	schwach dunkler
β-Naphthol	violett
Natriumäthylat	erst dunkler, dann dunkelvioletter Rand, innen hellgrün
Natronlauge	dunkler violett
Nitrobenzaldehyd	dunkelviolett
Nitrophenylhydrazin	schmutzig gelb
Phenacetin	allmählich violetter Rand
Phenylendiaminhydrochlorid	nach einiger Zeit violettbrauner Rand, Inneres orange
Phenylhydrazinhydrochlorid	sofort dunkelvioletter Rand, trocken ganze Fläche violett
Piperidin	allmählich dunkler
Resorcin	trocken dunkler violett
Salizylaldehyd	trocken schwach braun
Salizylsäure	trocken schwach dunkler, blauer Rand

Semioxamazid	trocken dunkler, bläulich schimmernd
o-Tolylhydrazin	trocken dunkler violett
Xylol	schwach violetter Rand

Nachweis von Chloracetophenon.

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf α-Chloracetophenon in abs. Alkohol bildet sich α- und β-Chlordiphenacyl[38]) sowie die Verbindung $C_{16}H_{13}O_2Cl$. Die Lösung dieser letzteren Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangegelb und wird beim Erwärmen bräunlich mit blaugrüner Fluoreszenz[39]).

Versetzt man Chloracetophenon im ultravioletten Licht mit einer konzentrierten Lösung von Natriumäthylat, so entsteht eine intensiv blaugrüne, mit weisser Unterlage gelbgrün erscheinende Fluoreszenz.

Reagens: 0,5 Na gelöst in 6,0 Methylalkohol
(Methylat ist besser haltbar als Äthylat.)

Benzolische Lösung des Chloracetophenons wird auf Filtrierpapier getropft und nach Verflüchtigung des Benzols mit dem Reagens versetzt. Nach einigen Sekunden erscheint eine allmählich intensiver werdende hellgrüne Fluoreszenz. Der Rand des einfliessenden Reagenstropfens fluoresziert braunviolett. Beim Eintrocknen verschwindet die hellgrüne Fluoreszenz und der ganze Tüpfel fluoresziert braunviolett.

Wird der hellgrün fluoreszierende Tüpfel mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so geht die Fluoreszenz über in hellblau, dann weissgrün und schliesslich hellviolett.

Die Reaktion lässt sich auch im Reagenzglas durchführen: Auf Zugabe von Natriummethylat zu Chloracetophenonlösung tritt intensiv grüne Fluoreszenz auf. Unterschichtet man mit konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich diese blaugrün. Beim sorgfältigen Mischen (Vorsicht) der Flüssigkeit wird das Gemisch fest und färbt sich blaugrün.

Folgende Kampfstoffe reagieren mit dem Reagens:

Äthylarsindichlorid	Rand des Reagens allmählich heller
Brombenzylcyanid	hellblauer Rand, innen grau
Chlorvinylarsindichlorid	Rand des Reagens allmählich heller
Diphenylaminarsinchlorid	grünlich
Diphenylarsinchlorid	Rand des Reagens allmählich heller

Die übrigen Kampfstoffe zeigen mit dem Reagens keine Fluoreszenz. — Zum Nachweis von Chloracetophenon dienen ausserdem folgende Reaktionen:

Phenylendiamin-Naphthalin	trocken braunviolett, dann hellbraun
Anilin	violett
Benzidin	blau, trocken dunkelblau (grünlich)
Nitrophenylhydrazin	schmutziggelb

Chlorpikrin.

CCl_3NO_2
Trichlornitromethan, Nitrochloroform
Aquinite, Klop.
PS

Physikalische Eigenschaften: Chlorpikrin stellt in reinem Zustand eine fast farblose, leicht ölige Flüssigkeit dar von durchdringendem Geruch. Im ultravioletten Licht zerfällt es nach dem Schema [40])

$$CCl_3NO_2 \longrightarrow NOCl_2 + COCl \longrightarrow CO + Cl_2$$

Löslichkeit: Leicht löslich in Benzin, Schwefelkohlenstoff und Äthylalkohol, wenig löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser.

Untersuchung im ultravioletten Licht.

Schwach gelb gefärbte, klare Flüssigkeit, ohne sichtbare Fluoreszenz.

Reaktionen mit einer 1%-igen benzolischen Lösung des Chlorpikrins.

Die Lösung hinterlässt auf Filtrierpapier nach Verflüchtigung des Benzols keine sichtbare Fluoreszenz.

Benzidin	sofort dunkelblau, trocken rotvioletter Rand
Benzoesäure	trocken dunkelvioletter Rand
Chloramin	mit weisser Unterlage schwach gelb, Tageslicht gelb
Hydrazinhydrat	sofort intensiv dunkelviolett
Naphthalin	heller Rand verschwindet
β-Naphthol	dunkelblauer Rand

Nitrobenzaldehyd	violetter Rand verschwindet
Phenazetin	allmählich violetter Rand
Phenylhydrazinchlorhydrat	trocken schwach gelbgrün
Piperazin	schwach dunkler Rand
Piperidin	mit weisser Unterlage schwach graugelber Rand
Pyrogallol	dunkler
Salizylaldehyd	trocken schwach braun
Salizylsäure	blauer Rand
Semioxamazid	trocken dunkler, mit weisser Unterlage schwach dunkler Rand
Terpinhydrat	allmählich violetter Rand

Nachweis von Chlorpikrin.

Chlorpikrin bildet mit Aminen und manchen Kohlenwasserstoffen im Tageslicht farbige Additionsverbindungen[41]). Naphthalin und Phenylendiamin liefern allein mit Chlorpikrin keine Fluoreszenz. Verwendet man aber eine alkoholische Lösung, die das Amin und den Kohlenwasserstoff enthält, so entsteht beim Eintrocknen eine hellblaue Fluoreszenz. Naphthalin/Anthracen geben dieselbe Fluoreszenz. Anthracen eignet sich jedoch wegen seiner starken Eigenfluoreszenz nicht.

Reagens: 0,2 Naphthalin
0,2 Phenylendiamin -ortho
9,6 Alkohol

Das Reagens muss auf den nassen Benzoltropfen gebracht werden. Es ist nicht lange haltbar, nach drei Wochen hatte es eine hellbraune Farbe angenommen und zeigte nun mit dem Kampfstoff blaugrüne Fluoreszenz.

Die übrigen Kampfstoffe reagieren folgendermassen:

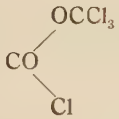
Äthylarsindichlorid	schwach heller violett
Benzylbromid	dunkler violett
Brombenzylcyanid	dunkelviolett
Chloracetophenon	trocken braunviolett, dann hellbraun
Chlorameisensäuretrichlormethylester	trocken heller rotviolett mit bläulichem Schimmer
Chlorvinylarsindichlorid	Rand schwach heller
Dichlordiäthylsulfid	—

Diphenylaminarsinchlorid	sofort orange Rand, innen violettblau, dann Rand grün, innen hellblau, trocken nur bläulicher Schimmer
Diphenylarsinchlorid	—
Diphenylarsincyanid	—
Trichlortriäthylamin (nur mit frischer Base)	trocken intensiv hellorange

Ausserdem dienen folgende Reaktionen zum Nachweis von Chlorpikrin:

Hydrazinhydrat	sofort intensiv dunkelviolett
Benzidin	sofort dunkelblau, trocken rotviolett
Piperidin	mit weisser Unterlage schwach graugelber Rand

Chlorameisensäuretrichlormethylester.



Diphosgen
Perstoff
Surpalite

Physikalische Eigenschaften: Farblose, bewegliche Flüssigkeit von erstickendem, an faules Heu erinnernden Geruch. In Gegenwart kleinster Mengen von Perstoff, Chlor oder Phosgen in der Luft verlieren Zigarren und Zigaretten den aromatischen Geschmack. Im Weltkrieg wurde Perstoff zusammen mit Chlorpikrin, Phosgen, Diphenylarsinchlorid eingesetzt[42]).

Löslichkeit: Löslich in vielen organischen Lösungsmitteln.

Untersuchung im ultravioletten Licht.

Die schwach gelbliche, klare Flüssigkeit fluoresziert mit schwach grünlicher Opaleszenz.

Reaktionen mit einer 1%-igen benzolischen Lösung von Chlorameisensäuretrichlormethylester.

Die Lösung hinterlässt auf Filtrierpapier nach Verflüchtigung des Benzols keine sichtbare Fluoreszenz.

Die Reagenzien müssen sofort auf den nassen Benzolfleck getropft werden:

Benzidin	intensiv hellblau, trocken Rand gelblich
Benzidin-Benzaldehyd	intensiv orange, blauer Rand
Benzidin-Vanillin	intensiv gelbgrün
Dimethylanilin	trocken schwach dunkler violett
Hydrochinon	vorübergehend dunkler violett
Naphthalin	heller Rand verschwindet
Natriumcyanid	hellblauer Rand
Nitrobenzaldehyd	schmutzig blaugrün, innen violetter Fleck
Pyridin	trocken rötlich
Salizylaldehyd	trocken schwach braun
Salizylsäure	blauer Rand
o-Tolylhydrazin	trocken schwächer violett

Nachweis von Chlorameisensäuretrichlormethylester.

In Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid bildet Chlorameisensäuretrichlormethylester mit Dimethylanilin Kristallviolett[43]). Die gleiche Verbindung entsteht auch mit Phosgen.

Auf Grund dieser Reaktion liefert Perstoff eine rosarote Fluoreszenz.

Reagens:
0,5 Dimethylanilin
0,15 Trockenes Aluminiumchlorid
4,0 Alkohol
16,0 Chloroform werden gemischt.

Der Benzolfleck wird sofort (vor Verflüchtigung des Benzols) mit dem Reagens versetzt. Es bilden sich beim Eintrocknen rosa fluoreszierende Ränder oder Flecke.

Das Reagens soll frisch bereitet werden.

Ausserdem dienen folgende Reaktionen zum Nachweis von Chlorameisensäuretrichlormethylester:

Benzidin-Vanillin	intensiv gelbgrün
Benzidin-Benzaldehyd	intensiv orange
Natriumcyanid	hellblauer Rand
Benzidin	intensiv hellblau

Literaturverzeichnis.

[1]) Hanslian Rudolf: Der chemische Krieg, I. Militärischer Teil, 3. Aufl. 1940, S. 243. Vgl. Instruction provisoire sur la protection contre les gaz de combat (Annexe No. 7). Ed. Charles Lavauzelle, Paris 1924. Deutsche Übertragung im Auszuge: Die franz. Gasschutzvorschrift in „Militärwochenblatt", Berlin, v. 4. Sept. 1925. Neudruck der franz. Ausgabe 1933.

[2]) Sartori Mario, Chimica delle sostanze aggressive. Deutsche Übertragung: Die Chemie der Kampfstoffe, 2. Ausg. 1940.

[3]) Bloch, P., Chef d'Escadron (Frankreich): La guerre chimique in „Revue Militaire Francaise", Paris-Nancy, Hefte April, Mai, Juni und Juli 1926. Erschienen in Buchform im Verlag Berger-Levrault, Paris 1927.

[4]) Florentin Daniel (Section des explosives et gaz au Laboratoire Municipal, France): L'Allemagne et la guerre des gaz, in „Revue générale des sciences pures et appliquées" Paris, 31. Jg., S. 237, v. 30. April 1920.

[5]) Leroux L.: La détection des gaz et des vapeurs toxiques, in „Revue d'Hygiène et de Médecine préventive" Bd. 57, No. 2, S. 81, Februarheft 1935.

[6]) Hanslian Rudolf: Der Chemische Krieg, 1927, S. 196.

[7]) Mohler H.: Lichtabsorptionsmessungen von chemischen Kampfstoffen, in „Protar", Schweizer. Zeitschrift für Luftschutz, Märzheft 1941. Weitere Literaturangaben siehe dort.

[8]) Hanslian Rudolf: Der chemische Krieg, I. Militärischer Teil, 3 Aufl., 1937, S. 535.

[9]) Malsallez P.: Procédé et appareillage pour la détection des gaz de combat, mélanges gazeux, etc. in Ztschr. „Gaz de combat, défense passive, feu et sécurité" Paris, 1. Jg., S. 79 (Heft 2), 1935.

[10]) Meyer André: Les Gaz de Combat, Ed. Charles Lavauzelle, Paris, 1939, S. 62.

[11]) Meyer André: S. 63.

[12]) Hanslian Rudolf: Der Chemische Krieg. I. Militärischer Teil, 3. Aufl, 1937, S. 536.

[13]) Dautrebande L., Filippot E. et Nogarède F.: Toxicité générale du sulfure d'éthyle dichloré, in „Archives Médicales Belges", 94 (1941), 135—151.

[14]) Hieber Edgar: Der Gasabwehrdienst der Truppe, Bd. I, 1940, S. 124.

[15]) Studinger J.: Kurzer Analysengang für den Nachweis von Kampfstoffen, veröffentlicht vom Eidg. Gesundheitsamt, 1936.
Studinger J.: Systematische Untersuchungsmethodik für das Bereitschaftslokal, Kant. Luftschutzstelle Basel-Stadt 1939.
Studinger J.: Die Untersuchung von Kampfstoffen im Bereitschaftslokal (Probenerhebung und Analyse von Proben), Luftschutz-Bat. Basel-Stadt 1941.

[16]) Steinbicker A.: Beiträge zur pharmazeutischen Analyse. Erkennung und Nachweis der gegen Erkrankung des Magens und Darms verwendeten Arzneimittel. Inaug.-Dissertation, Halle an d. S. 1932.

[17]) Grosbüsch J.: Ztschr. f. Analytische Chemie, 99 (1934), S. 12.

[18]) Danckwortt P. W.: Lumineszenzanalytische Studien an Drogen, Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft, Heft 3 (März) 1936, S. 184.

[19]) Feigl F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, (Leipzig 1931).

[20]) Danckwortt P. W.: Lumineszenzanalytische Studien an Drogen, Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft, Heft 3 (März) 1936, S. 187.

[21]) Haitinger M., Jörg H. und Reich V.: Über das Verhalten von Fetten und Ölen im ultravioletten Licht, Ztschr. f. Angew. Chemie 41, 815 (1928).

[22]) Kauffmann H. und Beisswenger A.: Lösungsmittel und Fluoreszenz, Ztschr. f. Physikalische Chemie, 50 (1905), S. 350.

[23]) Kauffmann Hugo: Über die Fluoreszenz von Cyanverbindungen, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 50, 1614.

[24]) Danckwortt P. W.: Lumineszenzanalyse, 4. Aufl. Leipzig 1940, S. 23.

[25]) Perrin Jean et Melle Chouroun: Fluorescence, et lois générales relatives aux vitesses de réaction, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 178 (1924).

[26]) Pharmacopoea Helvetica, edit. quinta, 1933, S. 1081.

[27]) Sartori Mario: Die Chemie der Kampfstoffe, 2. Aufl., S. 336, 1940.

[28]) Sartori Mario: S. 210.

[29]) Utermark Walter: Luftschutz, Chemische Kampfstoffe und Industriegiftstoffe, S. 24 (1937).

[30]) Thompson und Odeen H.: The Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Washington), 12, 1057, 1920.

[31]) Lindemann: Yperit, Warschau 1929, S. 74.

[32]) Sartori Mario: Die Chemie der Kampfstoffe, 2. Ausg. 1940, S. 259.

[33]) Sartori Mario: S. 357.

[34]) Ward Kyle: The chlorinated Ethylamines — A New Type of Vesicant. Journal of the American Chemical Society (Washington), 1935, I, S. 916

[35]) Sartori Mario: Die Chemie der Kampfstoffe, 2. Ausg. 1940, S. 300.

[36]) Meyer André: Les Gaz de Combat 3e Edition 1939, S. 44.

[37]) Sartori Mario: Die Chemie der Kampfstoffe 1940, S. 166.

[38]) Paal, Stern: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, *32*, 531.

[39]) Paal, Schulze: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, *36*, 2403.

[40]) Piutti A.-Meazza: Atti della Reale Accademia di Science Fisiche e Matematice (Neapel) *32*, 97, 1926.

[41]) Werner: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, *42*, 4326.

[42]) Untermark Walter: Luftschutz, Chemische Kampfstoffe und Industriegiftstoffe 1937, S. 15.

[43]) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Julius Springer, Berlin, 4. Aufl. (1921), Bd. III, S. 18, Vgl. A. W. Hofmann, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, *18*, 767 (1885).

Curriculum vitae.

Der Verfasser dieser Dissertation, Cuno Marbot, wurde am 11. Oktober 1912 als Sohn des Heinrich und der Martha geb. Kilchenmann in Rüedtligen-Alchenflüh (Bern) geboren. Sein Vater übt in dieser Gemeinde den Beruf eines Drogisten aus. Er ist Nachkomme einer Hugenottenfamilie, welche sich ursprünglich in seinem Heimatort Rohrbach (Bern) niedergelassen hatte.

Nach Absolvierung einer Drogistenlehre in der Firma J. Aeschlimann et fils, St. Imier, entschloss er sich, das Studium der Pharmazie zu ergreifen. Zur Vorbereitung auf die Eidg. Maturität studierte er ein Jahr am Institut Humboldtianum in Bern und anschliessend 1½ Jahre am Institut Minerva in Zürich (Herbst 1931 bis Frühling 1933). Im Frühjahr 1933 bestand er in Zürich die Eidg. Maturitätsprüfung. Hierauf immatrikulierte er sich an der Universität Bern und schloss nach drei Semestern das erste Propaedeuticum mit Erfolg ab. Es folgte die praktische Ausbildung für Apotheker und Absolvierung des Assistentenjahres in mehreren Apotheken der deutschen und französischen Schweiz. Im Herbst 1937 immatrikulierte er sich an der Universität Basel und bestand nach drei Semestern im Frühjahr 1939 die Eidg. Staatsprüfung für Apotheker.

Während seinem Studium besuchte der Verfasser dieser Arbeit die Vorlesungen und Kurse folgender Herren Professoren:

In Bern: Kohlschütter, Ephraim, Greinacher, Schopfer, Rosenthaler.

In Basel: Reichstein, Leupin, Doerr, Zoernig, Vischer.

Die vorliegende Dissertation ist unter der Leitung von Herrn Professor K. Leupin am pharmazeutischen Institut der Universität Basel entstanden.

Natriumjodid-Kupfersulfat (Yperit)	Eisessig	Chloroform Jod Olivenöl (alt)	Pikrinsäure-Cadmiumjodid	NaJ-Kupfersulfat (Diphenylarsincyanid)
	blauviolett			
				orange
gelbgrün				
	orange-rosa			
		gelblich-weisser Ring		
		gelblich-weisser Ring		orange
			schwach grün dann gelb	